

УДК 544.636/.638+546.882

А.О. ФЕДОРЕНКО, ас., ТНУ, Сімферополь,*В.С. КУБЛАНОВСЬКИЙ*, д-р хім. наук, проф., ІОНХ, Київ*Е.Д. ПЕРШИНА*, канд. хім. наук, доц., ТНУ, Сімферополь,*О.М. ФЕДОРЕНКО*, д-р хім. наук, проф., ТНУ, Сімферополь.

НІОБІЄВИЙ КАТОД ДЛЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СИНТЕЗУ ТИТАНУ(III) СУЛЬФАТУ В ТЕХНОЛОГІЇ ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ

Досліджено електродні матеріали, які мають низьку перенапругу виділення водню та кисню, високу стійкість у розчинах сульфатної кислоти, а також, можуть бути перспективними для роботи при густині струму не менше 5,0 А/дм². Матеріалом аноду обрано сталь AISI-304 з покриттям MnO₂, катоду – ніобій (НБР-0), який має високі показники в електрохімічних процесах при рН < 7,0.

Ключові слова: перенапруга водню, ніобій, титан(III) сульфат, титан (IV) оксид.

Вступ. Головною проблемою сульфатної технології виробництва пігменту є присутність в технологічних розчинах іонів заліза (III), які накопичуються при розкладенні ільменіту (FeTiO₃). Відомо, що залізо(III) легко гідролізується в інтервалі рН = 1,6 – 3,5 [1], що суттєво ускладнює отримання діоксиду титану високої білизни. Гідролізовані іони заліза утворюють колоїдні частинки, які міцно адсорбуються на поверхні пасти гідрату діоксиду титану (TiO(OH)₂). При прожарюванні гідролізовані іони заліза перетворюються в оксиди заліза, що суттєво впливає на якість пігменту. Тому необхідно Fe³⁺ відновити Fe²⁺, що гідролізується тільки в інтервалі рН = 6,6 – 9,0, та не впливає на стан пасти TiO(OH)₂, при її утворенні при рН = 0,7 – 3,0.

Для досягнення більш ефективних результатів виробництва діоксиду титану необхідно впровадити замість хімічного відновлення іонів Fe³⁺ та TiO²⁺ металобрухтом заліза та порошковим алюмінієм технологію електрохімічного відновлення цих сполук. Також необхідно удосконалити технології, які були запропоновані раніше [2, 3]. До недоліку цих технологій відноситься їх надмірна енерговитратність за рахунок використання металів електродів з великою перенапругою виділення водню (Pb, Hg) та їх надмірна екологічна небезпечність. За існуючою на теперішній час сульфатною технологією на 1 т пігментного TiO₂ утворюється 8 т відходів.

Мета досліджень. Метою досліджень було виявлення матеріалів для виготовлення катодів і анодів, які повинні бути використані у електрохіміч-

© А.О. Федоренко, В.С. Кублановський, Е.Д. Першина, О.М. Федоренко, 2014

ному відновленні іонів Fe^{3+} до Fe^{2+} у виробництві пігментного TiO_2 та синтезу активного відновника титану (III). У якості аноду досліджувались: вуглецева тканина, тефлон/вуглець (8 %), MnO_2 на струмопідводі AISI-304, сітка, свинець (Csy2), титан (BT1-00) та катоду – 12X18H10T, сітка, Л63, сітка AISI-304, сітка, Csy2 , BT1-00, ОРТА, сітка, НБР-0. Електроліт – 30 % H_2SO_4 (хч). Стаціонарні поляризаційні криві отримували на потенціостаті ПИ-50-1.1 із програматором ПР-8 в термостатованій комірці ЯСЕ-2. Залежності струму від потенціалу реєстрували за допомогою самописця ПДА-1. В якості електрода порівняння використовували хлор-срібний, який був підведений до робочого електрода за допомогою капіляра Луггіна. Допоміжний електрод виготовлений з платини. Поляризацію ніобієвої пластини (площа робочої поверхні 4 мм^2) проводили у розчині $1,0 \text{ моль/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ при температурі 25°C , швидкість зміни потенціалу $1,0 \text{ мВ с}^{-1}$, рівноважний потенціал $0,634 \text{ В}$.

Експериментальна частина. На підставі проведених досліджень встановлено, що ніобієвий катод проявляє різні властивості в залежності від методу попереднього насичення воднем його поверхні (рис. 1).

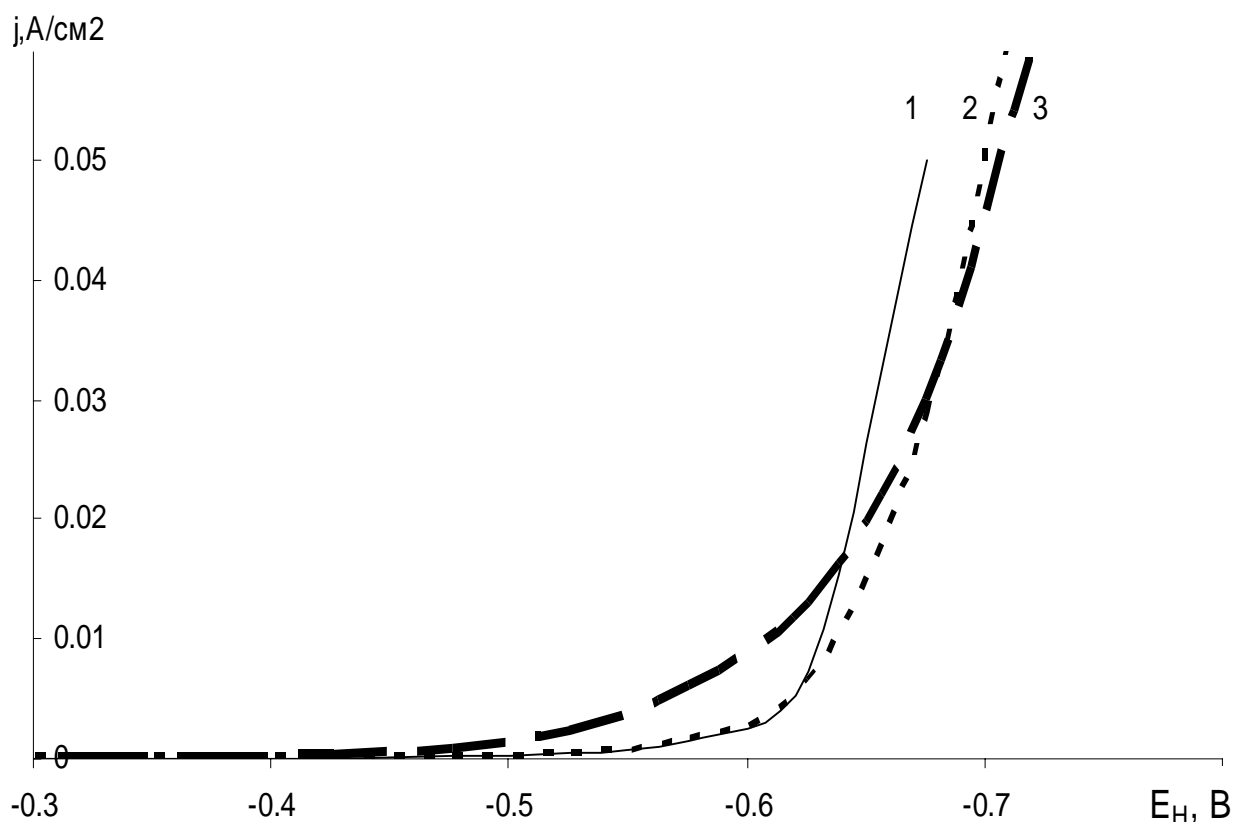


Рис. 1 – Потенціодинамічна залежність на ніобієвому катоді: 1 – без попередньої обробки, 2 – насичений воднем попередньо, 3 – насичений воднем при катодній поляризації 5 хв.

Аналіз залежності логарифму густини струму від електродного потенціалу для трьох станів ніобію дає чітке уявлення, що кращім катодом може бути ніобій, який насичений воднем без посередньо перед дослідженням з найменшою напругою.

Поверхня ніобію покрита оксидами, на якій зворотно адсорбується водень. Для повністю окисненого електрода стаціонарний потенціал описується наступною залежністю;

$$E = E_{Nb/Nb_2O_5}^0 + \frac{RT}{nF} \lg[H^+].$$

При адсорбції аніонів та при частковому відновленні плівки Nb_2O_3 зворотність H^+ порушується, тому потенціал електрода із ніобію стає компромісним. Отже, механізм виділення водню суттєво залежить від гідридної фази у поверхневих шарах.

Що також підтверджується аналізом із розрахункових даних по рівнянню Тафеля для виділення водню на ніобієвій пластині. Кінетичні параметри процесу виділення водню на катодах з ніобію з різною природою підготовки поверхні наведено в таблиці.

Таблиця Кінетичні параметри виділення водню в залежності від матеріалу катоду

№, п.п.	Параметр	Ніобій	Ніобій насичений воднем попередньо	Ніобій насичений воднем перед дослідженням
1	a	-1,48	-1,23	-1,07
2	b	- 0,10	- 0,10	- 0,12
3	α	0,59	0,59	0,49
4	j_0	$1,6 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-13}$	$1,2 \cdot 10^{-9}$

Початок виділення водню ($-0,55$ В по водневій шкалі), а також його механізм однаковий, як на чистому ніобії, так і попередньо насиченому воднем рис. 1. Відмінність виявляється у значеннях перенапруги виділення водню, а також у значеннях коефіцієнта a рівняння Тафеля. Також інше значення має струм обміну $1,6 \cdot 10^{-15}$ ($A \cdot cm^{-2}$) та $2,5 \cdot 10^{-13}$ ($A \cdot cm^{-2}$) відповідно.

Для більш кращого розуміння, як впливає насичення ніобію воднем на поведінку електрода, нами було безпосередньо перед дослідженням поляризовано ніобієвий електрод при потенціалі $-0,62$ В, (протягом 5 хв., густина струму $0,060 A \cdot cm^{-2}$).

Було помічено значна зміна кінетичних показників – перенапруга виді-

лення водню зменшилася на 0,5 В, а струм обміну зріс на 6 порядків. Значення константи a є меншим ніж на чистому ніобії внаслідок тривалого попереднього виділення водню. Раніше були зроблені неодноразові спроби встановити зв'язок між перенапругою виділення водню на металі та його фізико-хімічними властивостями, наприклад, каталітичною властивістю, роботою виходу електрона.

Нами встановлено наявність кількісного зв'язку між експериментально визначеною величиною перенапруги водню і поверхневою енергією металу.

Виходячи із того, що при насиченні воднем струм обміну зростає, а перенапруга зменшується, то згідно рис. 1 має дещо послаблюватися зв'язок Nb–H, що відповідно покращує каталітичні властивості ніобію у реакціях відновлення.

Це можливо побачити з циклічної вольтамперної залежності, рис. 2а.

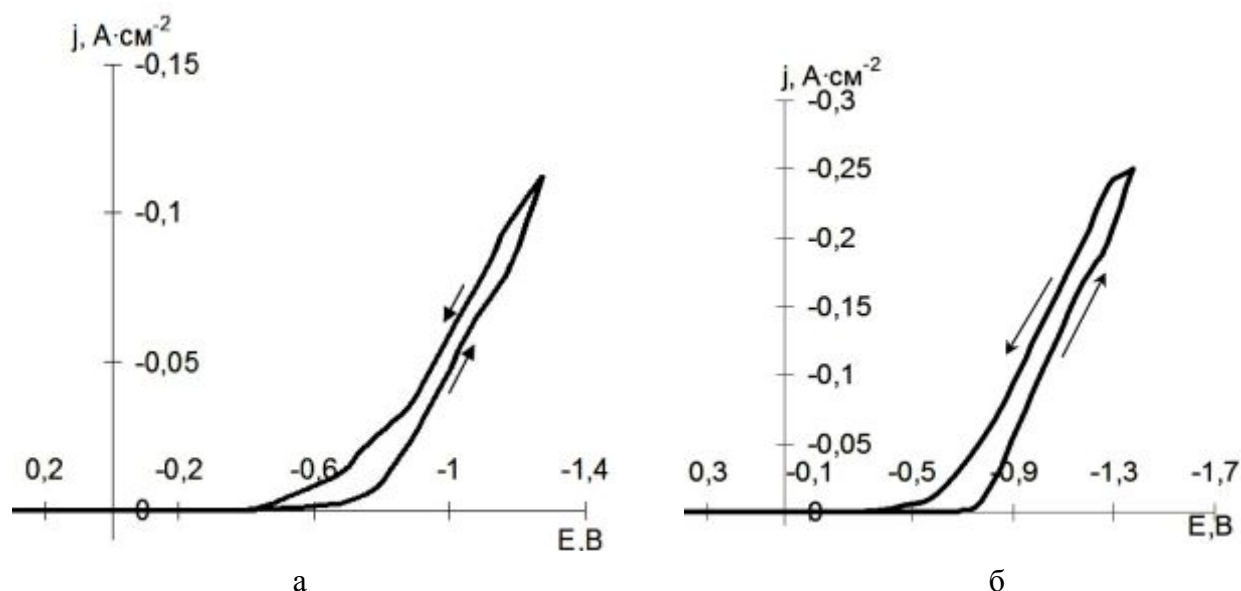


Рис. 2 . Циклічні вольтамперні залежності: а – для чистого ніобію, б – для насиченого воднем ніобію (безпосередньо перед дослідженням). Швидкість розгортки потенціалу $100 \text{ мВ} \cdot \text{с}^{-1}$.

Аналогічне дослідження виконано для безпосередньо насиченого воднем ніобію перед отриманням циклічної вольтамперної залежності, рис. 2б.

Слід звернути увагу на петлю, яка має більш широке поле і вищу щільність струму.

Циклічна вольт амперна залежність для насиченого воднем ніобію майже повністю повторює хід аналогічно, як і для чистого ніобію. Зворотній хід після катодної поляризації відрізняється від класичного (коли зворотна лінія

іде нижче лінії катодної поляризації). Якщо безпосередньо перед дослідженням провести насичення воднем ніобію, то вигляд циклічної залежності дещо змінюється (рис. 2б). Насичення поверхні ніобію воднем приводить до зростання швидкості катодного процесу. Це можна пояснити тим, що в системі Nb–H проявляються каталітичні властивості в реакції виділення водню.

Nb відноситься до металів на яких виділення водню лімітується електрохімічною десорбцією.

Відповідно до теорії Гейеровського-Горіуччі першою стадією є розряд гідроксонієвого іону і утворення атому водню, адсорбованого металом H–M: Адсорбований атом водню вступає у взаємодію з адсорбованим гідроксонієвим іоном. Результатом такої взаємодії є виникнення перехідного комплексу.

В цьому комплексі частини H та H⁺, розташовуючись симетрично відносно осі зв'язку між молекулою води і металом (H₂O–M), утворюють іон H²⁺, зв'язаний одночасно з поверхнею металу та з молекулою води.

Зв'язок з металом забезпечується за рахунок валентного електрону, зв'язок з молекулою води – за рахунок позитивного заряду іону.

На наступній стадії одночасно з приєднанням електрона відбувається розрив існуючих зв'язків комплексу і утворення молекули водню, який за рахунок десорбції, видаляється з поверхні розділу електрод – електроліт.

Кінетичне рівняння розряду водню на ніобії описується рівнянням електрохімічної десорбції

$$i_k = k\theta[H^+]_s e^{\frac{a_n F(E-\Psi')}{RT}}$$

При $\Psi' \rightarrow 0$ та $\theta \rightarrow 0$ маємо сповільнений розряд за рівнянням Тафеля.

Нахил складає 0,12 В при 25 °С та $a = 0,5$.

Тому розряд іонів водню сильно залежить від стану поверхні, ступеню адсорбції водню, утворення гідридів та продуктів включення водню у кристалічну ґратку ніобію.

Все це впливає на перенапругу виділення водню у часі від сили струму і поляризації. Загалом можна сказати, що насичення поверхні ніобію воднем покращує його каталітичні властивості.

На підставі одержаних результатів запропонована модель відновлення водню через утворення молекулярного іоні водню (H₂⁺) та естафетного механізму передачі електронів від катоду до інших іонів водню (H⁺) або іонів акцепторів електронів, слід згадати про не стандартну поведінку ніобію. Ніобій

дуже добре утворює гідриди (NbH) [4, 5] і добре адсорбує водень, тому рекомбінація водню повинна бути повільнішою, але на практиці спостерігається навпаки.

Якщо прийняти естафетну модель переносу електрона за допомогою утворення молекулярного іону водню, то тоді адсорбований водень на катоді із ніобію відновлюється (H^0) і утворює з H^+ іон H_2^+ [6]. До H_2^+ адсорбується H^+ на який передається електрон і відновлює його, далі цей процес повторюється. Результати досліджень представлені на рис. 3.

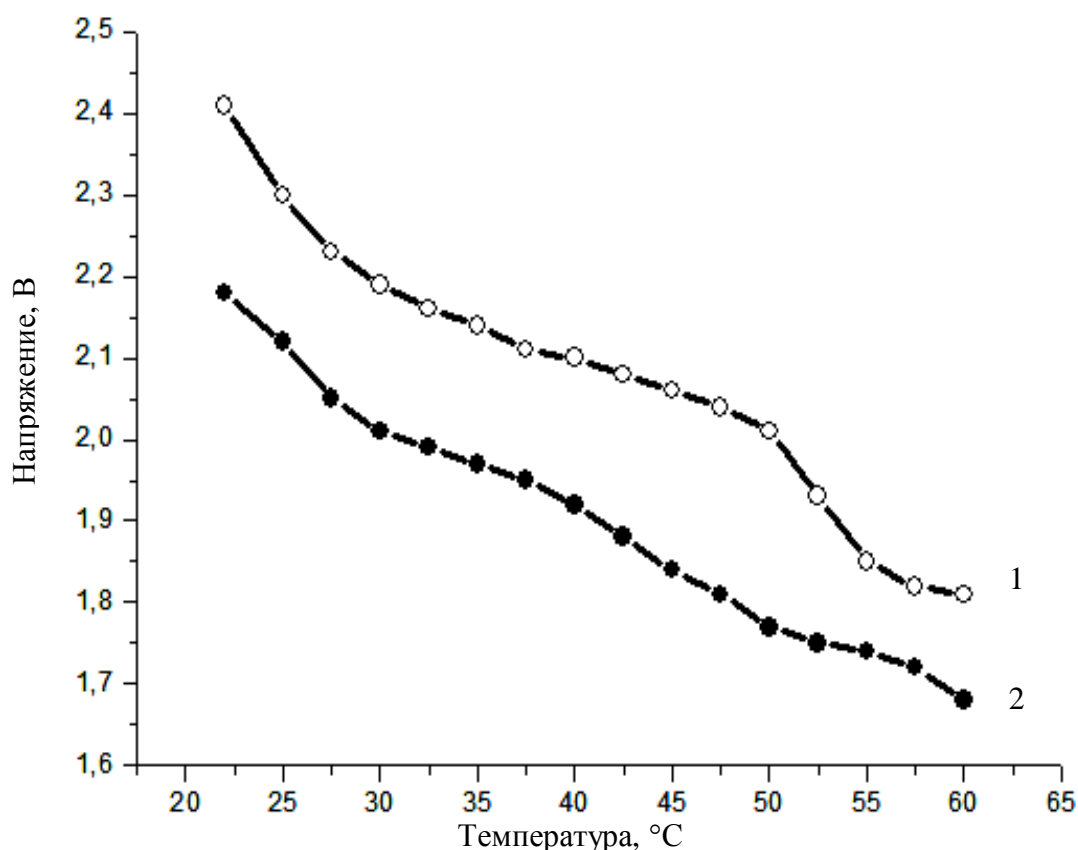


Рис. 3 – Залежність перенапруги виділення водню від температури при густині струму $3,5 \text{ А/дм}^2$ в системах: 1 – $\text{Nb}_{(к)} - (\text{AISI-304}) - \text{MnO}_{2(a)} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$; 2 – $\text{Nb}_{(к)} - (\text{AISI 304}) - \text{MnO}_{2(a)} - \text{TiOSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

Доказом цієї схеми, на наш погляд, є дослідження перенапруги виділення водню на ніобію від температури в двох системах: $\text{Nb} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ і $\text{Nb} - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{TiOSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$.

В дослідженні використані електроліти з концентраціями, які мають технологічні розчини при виробництві пігментного діоксиду титану. При дослідженні серій розчинів 1 і 2 використано джерело живлення Б5-47 при постійній щільності струму $3,5 \text{ А/дм}^2$ в 10 % H_2SO_4 .

Електропровідність розчину 1 склала 52,0 См/м, рН = 0,72, показник заломлення $n^{25} = 1,342$, густину $d = 1,0657$ г/см³.

Зміни температури у системах виконані в інтервалі 25,0 – 60,0 °С.

Серія розчину 2 окрім указаних речовин мала додаток TiOSO_4 , при цьому питома електропровідність електроліту дорівнювала 51,6 См/м, рН = 0,87, $n^{25} = 1,349$, $d = 1,0979$ г/см³, температурний режим розчинів змінювався в тих же межах. Концентрація розчину TiOSO_4 становила 47,63 г/дм³.

В якості аноду використана AISI-304 з покриттям діоксиду мангану.

На рис. 3 видно, що в другій системі напруга значно менше від температури, так при 25 °С має різницю в 0,28 В, а при 60 °С на 0,13 В. Таке пониження напруги при відновленні TiO^{2+} до Ti^{3+} легко обґрунтовується естафетним механізмом передачі електрона до акцептора з меншим фактором молекулярної дифузії. Різниця в активності ніобію насиченого воднем попередньо має більшу перенапругу відносно насиченого безпосередньо може бути пояснена тим, що накопичений попередньо водень на ніобію в більшості ввійшов в глибокий і для естафетного механізму недостатньо адсорбованих іонів.

Висновки:

- встановлено вплив насичення воднем поверхні ніобієвого катоду на кінетичні залежності виділення водню. Перенапруга виділення водню зменшується з накопиченням водню на поверхні металу;
- в системі Nb–H проявляються каталітичні властивості в реакції електрохімічного виділення водню у порівнянні з Nb;
- при підвищенні температури до 60 °С, в присутності іона акцептора електронів (TiO^{2+}), потенціал катодного процесу знижується на 0,5 В;
- виявлено, що ніобієвий катод є стійким в розчинах сірчаної кислоти.

Список літератури: 1. Плющев В.Е. Химия и технология редких и рассеянных элементов: учеб. пособие для вузов в 3 ч. / В.Е. Плющев, С.Б. Степина, П.И. Федоров; под. ред. К.А. Большакова. – [2-е изд.]. – М.: Высш. Школа, 1976. – Ч II. – 1976. – 360 с. 2. А.с. 905199 СССР МКИ³ С 01. G 23/00. Способ получения раствора сульфата трехвалентного титана / В.А. Иоффе, В.А. Тюсуин, С.Я. Корниловских, С.И. Лукишина, Р.И. Садиков. – № 2895960/23-26; заявл. 20.03.80; опубл. 15.02.82, Бюл. № 6. 3. Котелевский В.А. Получение ниобиевых покрытий электролизом расплавленных сред / [В.А. Котелевский, Ф.В. Ковалев, Л.Е. Ивановский и др.] // Труды ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. – 1971. – Вып. 17. – С. 98 – 103. 4. Андреев Ю.Я. Энергетика выделения водорода на металлах с учетом их поверхностной энергии / Ю.Я. Андреев // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2012. – Т. 48, № 3. – С. 242 – 248. 5. Рипан Р. Неорганическая химия Химия металлов: учебник для учащихся химических техникумов и студентов нехимических вузов в 2-х т. / Р. Рипан, И. Четяну; [пер. с рум. под ред. В.И. Спицын, И.Д. Колли]. – М.: Мир, 1972. – Т. 2. – 1972. – 871 с. 6. Федоренко А.А. Актуаль-

References: 1. *Plushev V.E.* Chemistry and technology of rare and trace elements: manual for higher school in 3 part / *V.E. Plushev, S.B. Stepin, P.I. Fedorov*; under. ed. *K.A. Bolshakov*. – [2nd ed.]. – Moscow: Higher. school, 1976. – Part II. – 1976. – 360 p. 2. Patent 905199 USSR MKI³ C 01. G 23/00. A method for producing a trivalent titanium sulphate solution / *V.A. Ioffe, V.A. Tyusuin, S.Y. Kornilov, S.I. Lukshina, R.I. Sadikov*. – № 2895960/23-26; stated 20.03.80; published 15.02.82, Bul. № 6. 3. *Kotelevsky V.A.* Preparation of niobium coatings electrolysis of molten media / [*V.A. Kotelevsky, F.V. Kovalev, L.E. Ivanovsky et all*] // Proceedings of the Institute of the electrochemistry USC AS USSR. – 1971. – Vol. 17. – P. 98 – 103. 4. *Andreev Y.Y.* Energy evolution of hydrogen on metals with regard to their surface energy / *Y.Y. Andreev* // Physical Chemistry of Surfaces and protection materials. – 2012. – Vol. 48, № 3. – P. 242 – 248. 5. *Ripan R.* Inorganic Chemistry. Chemistry of Metals: textbook for students of chemical colleges and universities to students of non-chemical in 2 t. / *R. Ripan, I. Tchetyany*; [tr. with rum. from ed. *V.I. Spitsyn, I.D. Collie*]. – Moscow: Mir, 1972. – T. 2. – 1972. – 871 p. 6. *Fedorenko A.A.* Topical issues of the electrochemical reduction of metal ions in solutions of sulfuric acid // Visnyk NTU «KhPI». – 2013. – № 64 (1037). – P. 168 – 175.

Надійшла в редколегію (Received by the editorial board) 20.05.14

УДК 544.636/.638 +546.882

Ниобиевый катод для электрохимического синтеза титан (III) сульфата в технологии титан (IV) оксида / *А.А. ФЕДОРЕНКО, В.С. КУБЛАНОВСКИЙ, Е.Д. ПЕРШИНА, А.М. ФЕДОРЕНКО* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 163 – 170. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследованы электродные материалы, которые имеют низкую перенапряжение выделения водорода и кислорода, высокой стойкостью в растворах серной кислоты, а также могут быть перспективными для работы при плотности тока не менее 5,0 А/дм². Материалом анода избран сталь AISI-304 с покрытием MnO₂, катода – ниобий (НБР-0), который имеет высокие показатели в электрохимических процессах при pH < 7,0.

Ключевые слова: перенапряжение водорода, ниобий, титан (III) сульфат, титан (IV) оксид.

UDC 544.636/.638 +546.882

Niobium cathode for electrochemical synthesis of titanium (III) sulphate in the art titanium (IV) oxide / *A.A. FEDORENKO, V.S. KUBLANOVSKAYA, E.D. PERSHIN, A.M. FEDORENKO* // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 163 – 170. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

Investigated electrode materials which have a low overpotential of hydrogen evolution and oxygen, high stability in sulfuric acid solutions and may also be promising for the operation at a current density of not less than 5.0 A/dm². Anode material selected steel AISI-304 coated with MnO₂, cathode – Niobium (NBI-0) which is high in electrochemical processes at pH < 7,0.

Keywords: hydrogen overvoltage, niobium, titanium (III) sulfate, titanium (IV) oxide.